

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-287799

(43)Date of publication of application : 11.10.1994

51)Int.Cl.

C25D 15/02

C25D 13/22

21)Application number : 05-098773

(71)Applicant : NIPPON TECHNO KK

22)Date of filing : 01.04.1993

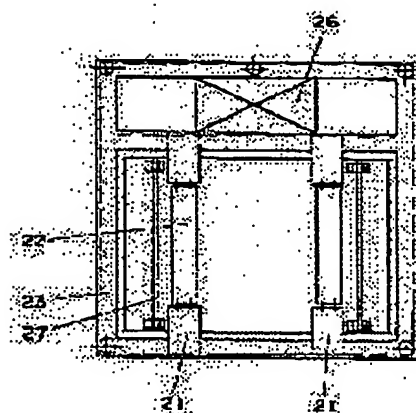
(72)Inventor : OMASA TATSUAKI

54) ELECTRODEPOSITING DEVICE

57)Abstract:

PURPOSE: To obviate roughening of a coating film surface and to obtain an electrodeposition product having high quality by providing the electrodepositing device with a circulating vessel separately from an electrodepositing vessel and vibrating and stirring an electrodepositing liquid in this circulating vessel.

CONSTITUTION: This electrodepositing device is composed of the electrodepositing vessel and the electrodepositing liquid circulating vessel having vibrating and stirring means. Both vessels are connected by a circulating pump. The vibrating and stirring means transmits the vibrations generated by a vibrating motor 26 via a vibrating frame 23 and a vibrating rod 21 to vibrating vane groups 22. These vibrating vane groups 22 are installed on both sides of the circulating vessel. The solid particles added to a plating liquid, etc., are kept suspended uniformly in the liquid over a long period of time. As a result, the uniform bath compsn. is maintained over a long period of time without generating precipitate.



LEGAL STATUS

Date of request for examination] 12.04.1996

Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.09.1998

Date of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number] 3035114

Date of registration] 18.02.2000

Number of appeal against examiner's decision of rejection] 10-15585

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 01.10.1998

Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-287799

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 10 月 11 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 15/02	B			
13/22	3 0 2 Z			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-98773

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 4 月 1 日

(71) 出願人 392026224

日本テクノ株式会社

東京都大田区池上 6 丁目 8 番 5 号

(72) 発明者 大政 龍晋

神奈川県藤沢市片瀬山 5 丁目 28 番 11 号

(74) 代理人 弁理士 友松 英爾 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 電着装置

(57) 【要約】

【目的】 電着液を電着槽から一部汲み出して循環はさせるが、汲み出し循環のみによる攪拌手段に較べると、その循環量が少ないにも拘らず、はるかに高い攪拌効果を発揮することのできる全く新しい電着装置の提供。

【構成】 電着槽および振動攪拌手段を備えた電着液循環槽とからなることを特徴とする電着装置。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電着槽および振動攪拌手段を備えた電着液循環槽とからなることを特徴とする電着装置。

【請求項2】 前記電着槽が複合めっき槽であり、前記電着液がマトリックス金属を構成する金属の塩水溶液と複合材微粒子とを含有するものである請求項1記載の電着装置。

【請求項3】 前記電着槽が電着塗装槽であり、前記電着液がアニオン型またはカチオン型塗料を含有するものである請求項1記載の電着装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、不溶性微粒子を含有する電着液を用いて行う電着装置において、電着槽内で発生しやすい沈殿を防止するため、電着槽から一部の電着液をとり出し、とり出した電着液を循環槽中において振動攪拌を与えることを特色とする電着装置に関する。

【0002】

【従来技術】不溶性微粒子を含有する電着液を用いた電着手段として従来から広く知られているものとしては、複合めっきや電着装置がある。複合めっきについては、昭和58年6月15日株式会社広信社発行「表面技術総覧」200～201頁、昭和62年12月16日東京鍍金材料協同組合発行「めっき技術ガイドブック」371～381頁等に詳述されているが、いずれにしてもめっき浴中に複合すべき粒子が均一に存在していることが必要とされている。電着塗装は、自動車などの塗装手段として広く知られており、たとえば昭和61年11月10日産業調査会出版発行「表面処理・防錆防食ガイド」372～383頁等に記載されている。しかし、いずれの電着手段においても、電着槽内において、複合めっき材や顔料などが沈殿しやすく、これを防止するため電着槽内の電着液をポンプで大量にくみ出して循環させるなどの方法により沈殿を防止することが試みられている。しかしながら、大量の液を循環させることは大へんエネルギーを必要とし、コスト高となるうえ、一度発生した沈殿は再分散が非常に困難でもある。ちなみに電着塗装においては、従来、毎時電着槽容量の4～6倍程度を循環させていた。

【0003】

【目的】本発明は、電着液を電着槽から一部汲み出して循環はさせるが、汲み出し循環のみによる攪拌手段に較べると、その循環量が少ないにも拘らず、はるかに高い攪拌効果を発揮することのできる全く新しい電着装置を提供する点にある。

【0004】

【構成】本発明は、電着槽および振動攪拌手段を備えた電着液循環槽とからなることを特徴とする電着装置に関する。電着液の循環は、電着槽の全液量を毎時2～10回、とくに4～5回入れかえる程度の割合で実施する。

2

電着液循環槽における振動攪拌は、この槽では全くめっき等の被覆を行っていないこともあり、均一分散を達成することのみを考えて実施することができる。なお、電着槽および/または電着液循環槽にはエアレーション手段を併用することができる。また、これらの槽には電気ヒーターや加熱用ジャケットなどを付設することができる。

【0005】振動攪拌手段は、15～60Hz、好ましくは20～40Hzでの振動を発生させる、振動モーターによる振動を液中の振動板に伝え、液体にこの振動を伝えることにもづく本発明者が開発した新しい攪拌手段であり、その基本的考え方は特開平3-275130号公報に開示したとおりであり、また、その変形攪拌手段は特願平4-286544号として平成4年9月14日に出願している。この振動攪拌は、振動板による振動が系全体に伝えられると、スクリュューによる攪拌に較べて系全体がすみやかに均一化されることは驚くべきことであり、この現象は、液体系のみならず、粉体、粒体系においても同様であり、おが屑中に着色おが屑を加えた実験でも立証できているところである。なお、振動板の振幅は2～30mm、好ましくは10～15mmである。

【0006】本発明で使用する振動攪拌手段を備えた電着液循環槽を図1～4に示す。振動攪拌手段は、振動モーター26で発生した振動を振動棒23、振動棒21を介して振動羽根群22、22……に伝える。振動羽根群は図2～4に明示されているように循環槽29の両側に設置する。振動モーター26よりの振動が循環槽29本体に影響しないようにするため、振動棒23はスプリング24と台座25を介して本体に取付けられている。振動羽根は、水平であってもよいがやや傾斜をつけて取付けることが好ましい。傾斜の程度は水平方向を基準にして0～45°、好ましくは10～20°の角度で取付けることが好ましい。本実施例では15°でセットした。振動羽根の幅は特に制限はないが30mm以上程度あれば充分その効力を発揮する。通常30～100mm、好ましくは50～80mm程度である。攪拌羽根同士の間隔はとくに制限はないが通常10～80mm、好ましくは30～40mmであり、本実施例では35mm間隔とした。また、左右の振動羽根22の位置は、同一の高さでもよいが、ややずらせた位置に設けることもできる。最上位の振動羽根は液面から約100mm下の位置にすることが好ましい。これより上に設けるとその振幅により多少異なるが、液が飛び散るので好ましくない。最下位の振動羽根は底から約50mm上の位置とすることが好ましい。

【0007】振動板の振動のさせ方は、前記公報や明細書記載のように振動板を均一に振動させてもよいが、振動板の1箇所または2箇所を振動軸に連結して振動させることもできる。この場合、液槽が四角形のときは振動板の一边の両端部に振動軸を一本づつ二本設けてもよい

が、辺の中央に一本設けることもできる。また振動板の一つの角部に一本の振動軸を設けてもよい。振動軸をとりつけた辺の対角辺あるいは振動軸をとりつけた角部以外の角部は固定軸により支持する。固定軸には弾性体、たとえば、ゴム、スプリング、空気バネ等を介して振動板を固定することが好ましいが、振動板自体の弾力にたよることも可能である。図5にその一具体例を示す。振動モーターに任意の手段で連結した振動伝達棒5を介して振動棒1, 2を設け、この振動棒1, 2にはゴム片8, 9を用いて振動板6を固定する一方、固定棒3, 4には、振動板6の振動を支持する支持用ゴム片10, 11を固定し、これに振動板6を連結する。振動板6は、支持用ゴム片10, 11を支点として振動伝達棒1, 2の上下軸にあわせて扇をあおぐように振動するのでこれを槽中におさえることにより、液体、粉体、粒体等の混合撹拌を行うことができる。

【0008】振動撹拌手段における振動板の設け方は、大別すると3つのタイプに分けることができる。

(1) 循環槽の周辺部に周辺に沿って幅2~10cm程度の振動板を上下に多数枚を設けるタイプ、(図1~4参照)

(2) 循環槽の底部に槽のほぼ全面に1枚ないし2枚の振動板を設けるタイプ、(図5参照)

(3) 循環槽の中央部に、プロペラ撹拌翼のかわりに、プロペラの長さと同程度またはそれ以下の大きさの任意形状の振動板を上下に多数枚設けるタイプ、(特願平4-286544号参照)

があるが、とくに(1)のタイプのものが好ましい。

【0009】複合めっき、特に粒子分散複合めっきにおいては、固体微粒子を意識的に多量にめっき液に添加し、これをめっき中に共析させ、さらに均一に分散複合させるようにしたものである。複合分散粒子がめっき中に均一に分散された状態で共析させるためには、まずめっき液中に粒子が均一に懸濁していることが必要である。一般の固体粒子は、その比重がめっき液よりも大であり、めっき液に添加した場合、これらの多くは沈降する。それ故、これら分散粒子を液中に均一に、しかも長時間にわたって懸濁に保つためには撹拌が必要であり、このことにより種々の液の撹拌方法が提案されている。電解に用いられるめっき浴としては、上記のように、一般のめっきにおいても固体微粒子が共析されるという事実と、複合めっきにおいてもマトリックス金属めっき相は一般のめっきと同様、良質のめっき層に形成されることが望ましい子とであることより、特に複合めっき専用の浴組成はなく、一般に用いられているめっき浴がそのまま利用される場合がほとんどである。最も多く使用されている金属マトリックスには、ニッケル及びニッケル合金である。しかし、めっき浴中のpHなどは粒子の添加により変化するし、pHの低い場合には共析が困難な場合もあり、添加剤を添加する場合も種々検討されてい

る。

【0010】粒子分散強化複合めっきに用いられる複合粒子としては、硬質、高融点を有する酸化物、炭化物、窒化物、ケイ酸塩類などのセラミックス粒子が利用されている。これらの多くの粒子の硬さはHV1000以上であり、またそれらの融点は2000℃以上と金属のそれに比して高く、さらに特に酸化物は大気中で高温に加熱されても極めて安定である。一方、自己潤滑性複合めっきに用いる複合材粒子としては、一般固体潤滑材として利用されている粉末粒子が用いられている。これら固体潤滑材の多くは、その結晶が六方晶系ないし斜方晶系であり、層状構造をしており、その面で劈開され易く、低摩擦係数を示すものである。この他優れた潤滑性を有するフッ化グラファイト、さらには潤滑油ないし潤滑剤や極圧潤滑油添加剤などをマイクロカプセルにて包み固体粒子化した粒子を複合材として利用することなども試みられている。その他、種々の目的により、多くの複合材が利用されている。たとえば、装飾、防食用Ni-Crめっきに用いられるサテンニッケルないしジュールニッケルあるいはニッケルシールと呼ばれるマイクロボラスクロムめっき下地ニッケルめっきには複合材として硫酸バリウム、アルミナ、有機高分子(例えばPTFE)、ガラスなどのケイ酸塩類、紙パルプ、合成油などの微細粒子が、水溶液より合金めっきが困難である合金めっきに対しては、たとえば含クロム合金めっきの作製には、金属クロム粒子が、ダイヤモンド工具などの作製にはダイヤモンド粒子が、さらに近年ではめっき粒子の複合が、有色めっき(カラーめっき)の作製に顔料が、また原子炉燃料として酸化ウラン、炭化ウランなどの放射性原子の化合物が利用されている。粒子分散複合めっきに用いられる固体粒子の大きさは0.01~10μm程度の範囲の直径を有するものが用いられるが、一般には3~5μm程度の粒径のものが多く用いられている。複合材の使用量は、50g/l~500g/l、一般には100g/l~200g/l程度である。

【0011】電着塗装には、陰極電着塗装方法と陽極電着塗装方法とがあり、メッキと同様に、水溶性樹脂中に、顔料、体質顔料、添加剤を分散させて水溶液中より導電性の被塗物に顔料と樹脂を共析させるものであり、やはり、系の沈殿防止が重要な因子である。電着塗装に用いる水溶性樹脂は、マレイン酸樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等にOH基又はCOOH基を導入して有機アミンで中和したアニオン型水溶性樹脂又第四級窒素を導入してカチオン型水溶性樹脂が知られている。これらに、酸化チタン等の着色顔料あるいは体質顔料のタルク、硫酸バリウム及び防錆顔料等を混合して不揮発分20%以下の水溶液またはエマルジョンにして、被塗物を反対極として、直流により水溶性樹脂を顔料等の粒子と一緒に析出させるものであり、微小な穴、曲り面など通常の塗装では塗装しにくい部分が厚く

塗装できることにより、防食性の向上が期待される。系はエマルジョン型、水性型の両方がある。いずれも粘度が低く、親油性顔料が塗料に多く使用されているため、沈殿が発生しやすく、電着塗装槽下部に再分散困難な成分が発生する。本発明では、別槽により、振動攪拌を行うことで、沈殿を発生せず均一な浴組成を長期間維持できることができた。

【0012】

【実施例】実施例で用いた振動攪拌手段を備えた電着液循環槽は、図1~4のものであり、つぎのような条件のものとした。

複合ニッケルめっき浴の組成

NiSO ₄ ・6H ₂ O	240g/l
NiCl ₂ ・6H ₂ O	45g/l
H ₃ BO ₃	30g/l
pH	3.8~4.6
複合材(Al ₂ O ₃ ・0.1~3μm)	10~100g/l
電流密度	2~6A/dm ²
温度	45~55℃

ニッケルめっきした鉄板上に前記組成を用いて複合めっきを2分間行い、めっき製品はひきつづいて次の工程に移動し、複合めっき槽にはつぎつぎに被めっき体が導入される。複合めっき浴を新しく製造した直後に複合めっきを行った場合(A)と、1週間連続使用した後の複合めっき浴を使用した場合(B)との耐食性試験結果をレーティングナンバーで示すとつぎのとおりである。

【表1】

	A	B
本実施例のとき	9	9
振動攪拌なしのとき	7	5

なお、この試験を行うために、複合めっき層上には、いずれも0.25nmのクロムメッキ層を設けた。また、二層ニッケルめっきした鉄板上に前記組成を用いて複合めっきを5分間行い、めっき製品はひきつづいて次の工

Ni(NH ₂ SO ₃) ₂	320g/l
H ₃ BO ₃	34g/l
複合材(MoS ₂)	0.25~20wt%
pH	2~5
電流密度	2.5A/dm ²
温度	45℃

ほゞ実施例1と同様の結果が得られた。本実施例のものは、振動攪拌をしない場合に比較して長期間めっき浴を使用することができ、めっき浴の補給も3~4割節約できた。

NiSO ₄ ・6H ₂ O	250g/l
NiCl ₂ ・6H ₂ O	60g/l

*槽：SUS301、ステンレス製575mm×575mm四角型タンク

振動羽根：幅80mm、長さ400mm、厚さ1.5mmのものを35mm間隔にとりつける。羽根は内側にむけて15°上をむく方向で取りつけた。

振動モーター：0.4KW

【0013】実施例1(複合めっき)

200リットルのめっき槽と前記振動攪拌手段を備えた電着液循環槽とを循環ポンプにより接続してニッケルめっきを行った。循環量は、電着槽の全量を1時間で4回入れかえる条件で実施した。

※程に移動し、複合めっき槽にはつぎつぎに被めっき体(二層ニッケルめっきした鉄板)が導入される。複合めっき浴を新しく製造した直後に複合めっきを行った場合(A)と、1週間連続使用した後の複合めっき浴を使用した場合(B)との耐食性試験結果をレーティングナンバーで示すとつぎのとおりである。

【表2】

	A	B
本実施例のとき	10	10
振動攪拌なしのとき	9.5	6

【0014】実施例2(耐摩耗性複合めっき)

実施例1の複合ニッケルめっき浴のかわりにつぎのめっき浴を用いた。

【0015】実施例3(耐摩耗性複合めっき)

実施例1の複合ニッケルめっき浴のかわりにつぎのめっき浴を用いた。

7

8

H₃BO₃

35g/l

複合材(S1C)

50g/l

pH

4.2

電流密度

2.5A/dm²

温度

40~45℃

【0016】実施例4(ジュールニッケル複合めっき)
硫酸銅めっきを3分間行った試験片No. 1とNo. 2
に、27Hzの振動撹拌手段を付設した80リットルの
循環槽を用い55℃でジュールニッケル複合めっきを行*

*った。前記ジュールニッケル複合めっきは、表3に示す
3つの電流密度を用い、それぞれ90秒間実施し、つい
でクロムめっきは、10A/dm²で70秒とした。
【表3】

ジュールめっき 浴の電流密度 (A/dm ²)	ジュールNi微孔数(個/cm ²)		
	振動撹拌あり		振動撹拌なし
	No. 1	No. 2	
3	30,000	49,000	8,000
1	11,000	33,000	4,000
0.2	15,000	21,000	2,000

本実施例のものは、振動撹拌のない場合に比べて微孔数
がいちじるしく向上し、その分布状態も良好であり、低
電流時のつきまわりも良好であった。さらに、建浴に要
する時間も1/5~1/10に短縮できた。

【0017】実施例5(電着塗装)

マレイン酸無水物1.920部、アミノ油6080部、
キシレン60部の混合物を220℃で加熱し、この温度
に3時間保、ついで不活性ガスを充填して温度を250
℃に上げ、つぎに法冷する。塩基性アミン、水溶液20
0部と脱イオン水2300部との混合物を上記生成物に
加えて熱する。脱イオン水280部を加えて、pHが
6.8で固体35%とした。この生成物は45%が中和
されている。この樹脂組成物に添加剤、顔料、界面活性
剤、消泡剤、酸化防止剤、乾燥促進剤を加えて、プライ
マーとし、不揮発分13%に調節した。鉄系被塗装物を
陰極として、電導性金属陽極を入れて通電して電着塗
装に供する。電着塗装槽と振動撹拌手段つき循環槽とをボ
ンプで連結し、1時間当りで電着塗装槽の全量が4~5
回循環されるように設定した。比較のため、本発明の振
動撹拌手段つき循環槽のかわりに、回転式撹拌手段つき
循環槽を用いた方法と実施した。

試験の結果

長時間の電着を行ったところ、電着槽下部に回転式撹
機の方では2日位で沈殿が発生した。又、1週間位では
下部にたまった沈殿は再分散しなくなった。一方、本実
施例の場合は、1週間以上電着槽の下部に沈殿が発生せ
ず1ヶ月位運転しても再分散が容易であった。また、補
給液の回数が少なくでき、塗料の使用量が約2-3割減

少した。又、1ヶ月試験経過後でも、本実施例のものは、
塗膜面がざらつきの発生がなく、高品質が維持でき
た。

【0018】

【効果】複合めっきの場合も、電着塗装の場合も、被膜
形成をさせるための面には、金属や樹脂の沈着が必要で
あるが、系中に懸濁している複合材や顔料が電着槽中で
沈殿をおこすことは好ましくないという相矛盾した目的
が存在するが、本発明では、電着は電着槽で行い、沈殿
防止は別槽である振動撹拌手段つき循環槽で行うため、
バランスよく、それぞれの目的が達成された。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた振動撹拌手段を備えた
電着液循環槽の側面図である。

【図2】本発明の実施例に用いた振動撹拌手段を備えた
電着液循環槽のもう一方の側からみた側面図である。

【図3】本発明の実施例に用いた振動撹拌手段を備えた
電着液循環槽の要部のみの斜視図である。

【図4】本発明で用いることのできる振動撹拌装置のも
う1つの態様を示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1 振動棒
- 2 振動棒
- 3 固定棒
- 4 固定棒
- 5 振動伝達棒
- 6 振動板
- 7 槽底部

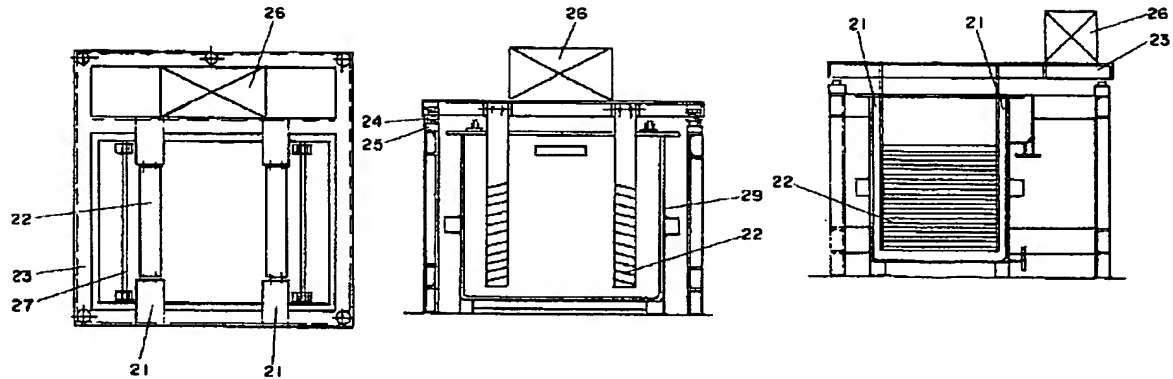
- 8 支持用ゴム片
- 9 支持用ゴム片
- 10 支持用ゴム片
- 11 支持用ゴム片
- 21 振動棒
- 22 振動羽根

- 23 振動棒
- 24 スプリング
- 25 台座
- 26 振動モーター
- 27 電極
- 29 槽

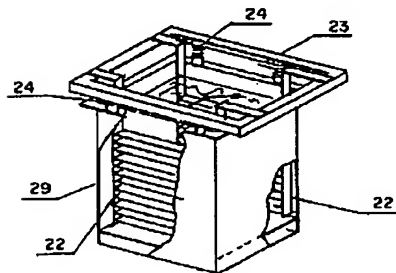
【図1】

【図2】

【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成5年5月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた振動攪拌手段を備えた電着液循環槽の上面図である。

【図2】本発明の実施例に用いた振動攪拌手段を備えた電着液循環槽の一方の側からみた側面図である。

【図3】本発明の実施例に用いた振動攪拌手段を備えた電着液循環槽のもう一方の側からみた側面図である。

【図4】本発明の実施例に用いた振動攪拌手段を備えた

電着液循環槽の要部のみの斜視図である。

【図5】本発明で用いることのできる振動攪拌装置のうち1つの態様を示す斜視図である。

【符号の説明】

- 1 振動棒
- 2 振動棒
- 3 固定棒
- 4 固定棒
- 5 振動伝達棒
- 6 振動板
- 7 槽底部
- 8 支持用ゴム片
- 9 支持用ゴム片
- 10 支持用ゴム片

- 1 1 支持用ゴム片
- 2 1 振動棒
- 2 2 振動羽根
- 2 3 振動棒
- 2 4 スプリング
- 2 5 台座
- 2 6 振動モーター
- 2 7 電極
- 2 9 槽

【手続補正2】

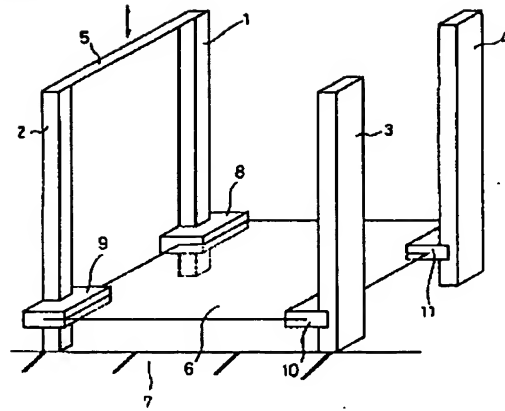
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5

【補正方法】追加

【補正内容】

【図5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.